

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-180919  
(43)Date of publication of application : 14.09.1985

(51)Int.CI. C01G 37/04

(21)Application number : 59-036000  
(22)Date of filing : 29.02.1984

(71)Applicant : TOYO SODA MFG CO LTD  
(72)Inventor : KATO AKIYOSHI  
UEDA MASUO  
KUDO MASAYUKI

**(54) MANUFACTURE OF HIGH-PURITY CHROMIUM CHLORIDE**

**(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To manufacture the titled high-purity chromium chloride in high yield by heating impure anhydrous chromium chloride in an atmosphere inactive to anhydrous chromium chloride at an appropriate temp. for a comparatively short time.

**CONSTITUTION:** The impure anhydrous chromium chloride is heated at 650W 950°C in an atmosphere inactive to anhydrous chromium chloride such as Ar, and the high-purity chromium chloride is obtained in high yield with a little evaporation loss of CrCl<sub>3</sub> and little decomposition of CrCl<sub>3</sub> into CrCl<sub>2</sub>. When a large amt. of compds. whose b.p. are close to or higher than the b.p. of CrCl<sub>3</sub> such as CuCl and MnCl<sub>2</sub> are present in the impure anhydrous chromium chloride, said compds. are previously heated at  $\geq 700^{\circ}\text{C}$  and vaporized in gaseous chlorine atmosphere. And the anhydrous chromium chloride obtained by condensing said vaporized material is preferably subjected to said heating treatment. The anhydrous chromium chloride contg. a large amt. of FeCl<sub>3</sub> is preferably heated at  $\geq$  b.p. of FeCl<sub>3</sub> and  $\leq 600^{\circ}\text{C}$ , and then subjected to said heating treatment.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

④日本国特許庁 (JP) ⑤特許出願公開  
⑥公開特許公報 (A) 昭60-180919

⑦Int.Cl.  
C 01 G 37/04

識別記号 廣内整理番号  
7202-4G

⑧公開 昭和60年(1985)9月14日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑨発明の名称 高純度塩化クロムの製造法

⑩特 願 昭59-36000  
⑪出 願 昭59(1984)2月29日

⑫発明者 加藤 明美 横浜市戸塚区戸塚町4500番地  
⑬発明者 植田 益夫 八王子市川口町2903-7  
⑭発明者 工藤 正行 横浜市戸塚区戸塚町4500番地  
⑮出願人 東洋曹達工業株式会社 新南陽市大字富田4560番地

前編

1. 発明の名称

高純度塩化クロムの製造法

2. 特許請求の範囲

- 1) 不純無水塩化クロムを無水塩化クロムに対して不活性な窒素気中 650~950°Cで加熱することを特徴とする高純度塩化クロムの製造法
- 2) 無水塩化第二鉄の沸点以上 600°C以下で加熱した不純無水塩化クロムを用いる特許請求の範囲1)項記載の方法
- 3) 不純無水塩化クロムを還元ガス窒素気中 700°C以上で酸化させ、それを凝縮して得た無水塩化クロムを用いる特許請求の範囲1)項又は2)項記載の方法
- 4) フェロクロム、クロマイトなどのクロム含有物質を用いる特許請求の範囲1)項~3)項いずれか記載の方法

4. 発明の詳細な説明

本発明は高純度塩化クロムの製造法に関する。

さらに詳しくは、無水塩化クロムを各種熱処理する

ことにより高純度塩化クロムを製造する方法である。

無水塩化クロムを加熱し、その中に含まれる各種金属塩化物を、その還元圧差を利用して精製する方法は一般的に行われている。

塩化第二クロム( $\text{CrCl}_2$ )は不活性ガス中で約 700°Cの高温に加熱すると酸化と同時に難揮発性の塩化第一クロムへの分解が起ること、及び( $\text{CrCl}_2$ )が酸化又は分解しない 600°C以下の温度では還元ガス中においても  $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$ などの低沸点塩化物が、 $\text{CrCl}_2$ と複合を作り除去しきれないことなどから、従来  $\text{CrCl}_2$ の精製にあたっては塩素ガス中 700°C以上の高温で  $\text{CrCl}_2$ を酸化させ、それを高温で還元させる方法が採られている。

しかし、この方法では  $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ 等は除去しきれず、高純度塩化クロムを必要とする場合には不充分である上に、 $\text{CrCl}_2$ の損失が大きい。

従って、高純度塩化クロムを必要とする場合、従来は高純度の金属クロム、クロムカーバイト、酸化クロムなどを塩素化して製造する方法が採られ

ている。

本発明者らは、不純クロム含有物質から高純度塩化クロムを製造する方法につき観察検討した結果、不純  $\text{CrCl}_4$  を、Ar、 $\text{H}_2$  のような  $\text{CrCl}_4$  に対して不活性な雰囲気中で 650~950°C で短時間加熱することにより、

$\text{CrCl}_4$  の気化損失及び  $\text{CrCl}_4$  への分解の少ない從って収率よく高純度塩化クロムを得ることを見出し本発明を完成した。

次に本発明を詳細に述べる。

本発明での加熱処理時間、程度は次のとおりである。

即ち、加熱によるクロム損失を最小限に抑えたい場合は、約 700~800°C で 1 時間以内、又、極めて高純度の塩化クロムを得る場合は 800°C 近辺で長時間加熱するか、又は 900°C 近辺で比較的短時間加熱処理すればよい。

又  $\text{CrCl}_4$  のみが必要であれば得られた塩化物を再酸素化することで得られる。

本発明で用いる不純無水塩化クロム中に  $\text{CuCl}_2$ 、

$\text{MnCl}_2$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{CoCl}_2$  などのように沸点が  $\text{CrCl}_4$  に近いか、又はそれより高い塩化物が多く存在する場合は、予めこれらを還元ガス中で加熱気化させ、それを酸素させたものを不活性ガス中で前記したように加熱処理することが好ましい。又、本発明者らは、特に  $\text{FeCl}_3$  含量の多い無水塩化クロムを用いる場合には、これを直接不活性ガス中で加熱処理すると  $\text{CrCl}_4$  と  $\text{FeCl}_3$  が複塩を形成し、これの気化によるものと思われるクロムの損失が大きいことをみいだした。

このような場合には、 $\text{FeCl}_3$  含量の多い無水塩化クロムを  $\text{FeCl}_3$  の沸点以上、600°C 以下であらかじめ加熱処理し次で 700~800°C で不活性ガス中で加熱処理すると、純度の高い塩化クロムを収率良く得ることが出来る。

本発明の方法で得る高純度塩化クロムのクロム含量は不活性ガス中 700~800°C で 1 時間以内の加熱処理であれば 32.7~32.8wt% であり、 $\text{CrCl}_4$  の理論計算値 (32.8%) によく一致する。

しかし、分析値にあらわれない程度の  $\text{CrCl}_4$  の存

在により、本発明で得られる高純度塩化クロムは水溶性となる。この性質は  $\text{CrCl}_4$  を水溶液で溶解する場合は非常に有利であるとともに、水素還元、溶融塩浴解などの方法で金属クロムを得る場合、有機クロム酸塩を製造する場合などで用いる際、特に好適である。

次に実施例で本発明を更に詳述する。

#### 実施例 1

$\text{Cr}:67.1\%$ 、 $\text{Fe}:23.3\%$  のフェロクロムを 1000°C で塩素ガスと接触させ酸素化し、酸化した酸素化生成物を温度段階に分離して、400~850°C の高温部と、室温~400°C の低温部に夫々表 1 に示した組成の塩化物を得た。クロムの 65% は高温部、35% は低温部に  $\text{CrCl}_4$  として得られた。

又高温部、低温部に得た塩化物の夫々約 100g を Ar ガス気流中で表 2 に示した温度で加熱した結果、表 2 に示した組成の高純度塩化クロムが得られた。

得られた高純度塩化クロムは水溶性であった。

#### 比較例

実施例 1 で得た高温部塩化物を還元ガス気流中 900°C で気化させ、500°C 以上で酸素させて得た  $\text{CrCl}_4$  中には、Fe で 3600ppm、Ni で 1200ppm 含まれていた。又、クロム収率は 85% であった。

#### 実施例 2

実施例 1 で得た塩化物を還元ガス中 400°C で 1 時間加熱処理し、又は、Ar ガス中で 1 時間加熱処理した後、これらを Ar ガス中 800°C で 1 時間加熱処理した結果、加熱部に表 3 に示した組成の高純度塩化クロムが収率よく得られた。

#### 実施例 3

実施例 1 と同様にフェロクロムを 800°C で酸素化して得た塩化物 ( $\text{Cr}:18.3$ 、 $\text{Fe}:14.1$ 、 $\text{Ni}:0.23$ 、 $\text{Mn}:0.12$ 、 $\text{Cu}:0.003$ 、 $\text{Co}:0.04$ 、 $\text{Al}:0.11$ 、 $\text{Ti}:0.01$ 、 $\text{V}:0.05$ wt%) を塩素ガス気流中 900°C で加熱して  $\text{CrCl}_4$  を気化させ 400°C 以上の高温部で分離した塩化物 ( $\text{Cr}:32.5$ 、 $\text{Fe}:0.075$ 、 $\text{Ni}:0.17$ 、 $\text{Mn}:0.04$ 、 $\text{Cu}:0.003$ wt%) を得た。

0.0012, Co: 0.0057, Al: 0.001, Ti: <0.0005, V: <0.0003 wt% を、Arガス中 800°Cで 1時間加熱して Cr: 32.8%, Fe: 6ppm, Ni: 5ppm, Mn: 74ppm, Cu: 18ppm, Co: 5ppm, Al: <10ppm, Ti: <5ppm, V: <3ppm の高純度焼化を得た。

塩素ガス中で酸化焼結させる工程のクロム收率は 86%, Arガス処理の收率は 97% であった。

表1 フェロクロムの焼素化生成物組成

単位 wt%

	Cr	Fe	Ni	Mn	Cu	Co	Al	Ti	Si	V	C	Ca
フェロクロム	67.1	23.3	0.28	0.15	0.012	0.030	0.11	—	1.2	0.12	6.1	—
高純度焼素化物	32.3	0.46	0.11	0.019	0.0038	0.0066	0.001	<0.0005	<0.001	<0.0003	—	残
低純度焼素化物	16.4	16.4	0.13	0.094	0.016	0.025	0.021	0.012	<0.001	0.017	—	残

表2 精製氮化物組成

原料塗化物	加熱 温度 ℃	加熱 時間 hr	Cr吸率 %	精製物組成										
				Cr	Fe	Ni	Mn	Cu	Co	Al	Ti	Si	V	Ca
高温部塗集 塗化物	700	1	99	(32.7)	270	520	150	19	32	<10	<5	<10	<3	残
		1	98	(32.8)	22	8	47	19	<2	<10	<5	<10	<3	残
	800	3	85	(33.0)	5	<5	9	14	<2	<10	<5	<10	<3	残
		4	77	(33.1)	<5	<5	8	14	<2	<10	<5	<10	<3	残
低温部塗集 塗化物	900	1	28	(41.0)	<5	<5	5	11	<2	<10	<5	<10	<3	残
		1	67	(32.7)	240	30	470	120	46	220	<5	<10	<3	残

単位 Cr : %, Cr以外 : ppm  
 理論値 CrC<sub>2</sub>, Cr : 32.84%, Ca : 67.16%  
 CrC<sub>2</sub>, Cr : 42.31%, Ca : 57.69%

表3 精製塗化物組成

予備加熱条件	Cr 吸率 %	Cr	Fe	Ni	Mn	Cu	Co	Al	Ti	Si	V	Ca
Ca <sub>2</sub> ガス中 400℃	91	(32.7)	140	9	850	130	48	140	<5	<10	<3	残
Ar ガス中 600℃	92	(32.7)	120	22	780	110	76	210	<5	<10	<3	残

単位 Cr : wt%, Cr以外 : ppm